



① 日本国特許庁

公開特許公報

(2,000円)

特 許 願 11

昭和 48 年 6 月 22 日

特許庁長官殿

発 明 の 名 称 炭化水素の水蒸気改質触媒

発 明 者

住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号
株式会社日立製作所日立研究所内
氏 名 川 越 博 (ほか2名)

特 許 出 願 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
名 称 (510) 株式会社日立製作所
代 表 者 吉 山 博 吉

代 理 人

住 所 東京都千代田区丸の内一丁目5番1号
株式会社日立製作所内
電 話 東京 270-2111 (大代表)
氏 名 (6189) 弁 理 士 高 橋 明 夫

① 特開昭 50-18378

④ 公開日 昭50.(1975) 2. 26

② 特願昭 48-69818

② 出願日 昭48.(1973) 6. 22

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

⑤ 日本分類

7308 4A
6525 46

139X32
18 C5

明 細 書

発明の名称 炭化水素の水蒸気改質触媒

特許請求の範囲

耐熱性金属酸化物を担体とし、ニッケルを触媒活性成分とし、助触媒として希土類元素の一種または二種以上を触媒100gあたり2mg原子以上含有し、かつ希土類元素に対しバリウム、ストロンチウムから選ばれた一つ以上の原子比が0.1~1.0の範囲内にあるように含有してなることを特徴とする炭化水素の水蒸気改質触媒。

発明の詳細な説明

本発明は水素ガス、水素と一酸化炭素からなる各種合成ガスあるいはメタンリッチな燃料ガスを製造する炭化水素の水蒸気改質用触媒に関する。

炭化水素の水蒸気改質触媒はニッケルを触媒活性成分とし、アルミナ、シリカなどの耐熱性金属酸化物を担体とする触媒が最も一般的である。ところでこの水蒸気改質用触媒を使用するにあたってつと問題になるのは、炭化水素と水蒸気の対応させた場合、その条件によつては触媒上に

炭素が析出する可能性があるという点である。炭素の析出は触媒の活性を低下させたり、ガス通路の閉塞を誘起するなど、反応操作上に大きな支障をきたすことになる。一般に原料炭化水素の炭素1g原子あたりの水蒸気のモル比(スチームカーボン比、以下 $\frac{S}{C}$ と略す)を大きくすれば、触媒上に炭素を析出しにくくなるが、この方法は逆に原料および熱源などの浪費につながり、経済的損失である。したがって水蒸気改質触媒に要求される大きな要素は触媒上に炭素を析出しにくく、 $\frac{S}{C}$ をできるだけ小さくしうることである。他の一つは広い温度範囲、圧力範囲で優れた活性ならび耐熱性と物理的強度を有し、各種の炭化水素が用いられることである。

ところで、製鉄用還元ガスには、洗鉄の炭素含有量を変えないこと、高還元率を得るために水素含有量の多いガスが用いられる。このような水素を得るために石油炭化水素、天然ガス、ナフサ等を用いて水蒸気改質する場合には水蒸気改質条件が厳しくなる。即ち、水素の多いガスを得るため

には水蒸気改質時の反応温度を高くする必要がある。それに伴つて触媒の耐熱性が要求される。また、反応温度が向上しても炭素析出量が小さいことが要求される。

しかるところ、従来の触媒で耐熱性と低炭素析出作用の両者の特徴を有するものは見いだされていない。例えば、炭素析出量が少ない触媒としてニッケルにカリウムを助触媒として添加したものがあるが、このものはとりわけて耐熱性が悪い。またニッケルにウランを添加したものは、ウランとニッケルが化合して活性が低下する。

また、ニッケルの他にイットリウム、またはバリウムの単独を共存させた触媒もあるが、これらは主に都市ガス製造を目的として製造されているものであり、低 H_2O 比で高水素含有ガスを得ることができない。

本発明は以上の点を考慮して、メタンおよびメタンの分子量より大きい分子量を有する炭化水素、例えばブタン、ヘキタン、液化天然ガス、液化石油ガスまたはナフサ如き液状炭化水素など広い範

ムなどいずれも助触媒として使用しうるが資源量および価格の点も考慮して特にランタン、セリウム、イットリウムが好ましい、これらの希土類元素の化合物としては酸化物、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩などがあげられるがさらにモナザイト、ゼノタイム、バストネサイトなどから得られた希土類元素水合物の混合物を用いてもよい。

ストロンチウム化合物、およびバリウム化合物としては酸化物、硝酸塩、炭酸塩、水酸化物、シュウ酸塩などが好ましい。

耐熱性金属酸化物としてはアルミナ、シリカ、マグネシア、チタニア、ジルコニア、ベリリア、トリアなどが挙げられる。アルミナ、シリカなどの酸性金属酸化物を担体とした場合には、一般に炭素を析出しやすいが本発明による触媒構成においてはこれらを担体としても、炭素析出は著しく抑制されることがわかつた。

本発明で担持させる助触媒成分のうち、希土類元素はアルカリ性であり、酸性金属酸化物である

特開 昭50-18378 (2)

囲の炭化水素を原料とならしめ、これを水蒸気とともに触媒上に供給して、高く広い温度範囲(550~1000℃)、広い範囲(1~50%)で接触反応させうる高い触媒活性を有し、かつ優れた炭素析出抑制効果を有して、工業的有利な条件で水素あるいは一酸化炭素を含む各種合成ガスを製造するための触媒の提供することを目的としてなされたものであり、特^微とするところは耐熱金属酸化物を担体とし、ニッケルを触媒活性主成分とし、助触媒として希土類元素の一種または二種以上を触媒^上100gあたり2mg原子以上含有し、かつ希土類元素に対しバリウム、ストロンチウムから選ばれた1つ以上の原子をその原子比が0.1~1.0の範囲内にあるように有してなる炭化水素の水蒸気改質触媒にある。

本発明の触媒活性の主成分たるニッケルは酸化ニッケル、硝酸ニッケル、炭酸ニッケル、シュウ酸ニッケル、ギ酸ニッケルなどがあげられる。助触媒としての希土類元素としてはランタン、セリウム、イットリウム、プラセオジウム、ネオジウ

アルミナ、シリカと親和性がよく、良く付着すると共にアルミナ、シリカ表面をアルカリ性に換え、炭素析出効果を助長すると思われる。又、希土類の酸化物は耐熱性があるため触媒体の耐熱性を向上させて、触媒の熱による劣化を防止しているものと思われる。

また、バリウム、ストロンチウムはアルカリ性であるため、上述と同様な理由によつて炭素析出を抑えるほか、それ自体耐熱性を有するため触媒全体の耐熱性を著るしく向上させることができると共に、高温雰囲気においても高活性を示すものと思われる。また、ストロンチウム、バリウムはおよそ400℃以上で酸化物の状態で酸素の結合および解離が容易に行なわれる。酸素が結合した状態では過酸化物であり、通常の温度では酸化物の状態をとる。このためにストロンチウム、およびバリウムは酸素イオン伝導性にすぐれるようになり、析出した炭素をそのイオン伝導性により助起状態にし、改質雰囲気中にある酸素と炭素の結合を容易にし、COまたはCO₂の形で触媒上から

炭素を揮散させるものと思われる。

本発明において、上記各成分の量的割合は以下に述べるごとくである。ニッケル成分はNi₁₀として3~60%、好ましくは10~30%の範囲内に調整することが好ましい。また、希土類元素およびストロンチウムは親規触媒の特徴となる助触媒成分であり、わずかの含有量でもその効果を得ることができるが、好ましくは触媒100g当たり2mg atom以上の希土類元素を含み、かつ希土類元素とストロンチウムの原子比が0.1~10の範囲になるように調整するのがよい。両助触媒成分の原子比を変化させると、炭素析出量はそれぞれの単独の場合よりも減少する。その傾向は希土類元素/ストロンチウム、又はバリウムの比が0.25~1.25付近で最低を示す。従つて、本発明の助触媒は両者が共同作用をなして、炭素析出作用をなしていることが明らかである。これが、バリウムやストロンチウムのみの場合にはH₂O/C比を低下させることが困難であり、H₂O/C比を3以上にしないと使用できない。また、希土類元素のみの

性も優れており、原料炭化水素供給量を単位時間、単位体積あたり供給される原料炭化水素の炭素g-原子数で表わした炭素供給量で示すと、n-ブタンを例にとれば55g-atom/h₁-Cataに至つても未反応炭化水素は検出されず(0.001%以下)実用に供するに十分な活性である。

先述のように、製鉄還元用ガスに使用できるような水素の多いガスを得るためには、都市ガス製造水蒸気改質条件よりも比較的高温雰囲気が要求される。水素ガス含有量を製鉄還元用ガスに適するように70%以上、CO20%以上とするには触媒温度を800℃以上にすることが必要である。

本発明触媒においては、1100℃程度の触媒温度でH₂O/C比を1程度にして、水素を72%以上とすることができる。

しかも、本発明の触媒は、オキシ合成ガスやアンモニア製造ガスの原料を得るために、二酸化炭素の含有量を多くする条件下で水蒸気改質すること、更に都市ガス製造の目的で水蒸気改質することとは何ら支障はない。

場合には炭素析出量がとりわけ大きくなる。

それらの助触媒の組成範囲において、本発明の助触媒の少なくとも1種の量は触媒100gに対し2mg以上が好ましい。特に両者共、触媒100gに対し2mg以上ある場合には、本発明の目的を確実に達成させることができる。

本発明による触媒の調整法については、特に制限されるものではないが例えば、本発明の組成であるニッケル、ランタン、ストロンチウムの水溶性化合物を上記範囲内の含有量になるように溶解した混合溶液を耐熱性金属酸化物に含浸したのち、乾燥し、焼成することによつて触媒を調整することができるし、また、上記組成の化合物を乾燥状あるいは泥状で混合し、必要に応じて成型、焼成することによつて触媒を調整することもできる。ところで本発明の触媒を用いて、反応させる場合の原料供給比は、温度圧力などによつても異なるが常圧でのループタンを原料とする結果ではH₂O/Cを0.7~1.0に設定しても炭素析出量は非常に少なく、その抑制効果は優れている。またその触媒活

また、本発明による触媒を用いて得る原料ガスの組成は、本発明触媒が350~1100℃の温度範囲において十分な触媒活性を維持しうるために、その条件設定により、メタンに富むガスや水素と一酸化炭素に富む各種合成ガスなど柔軟性をもつて変化させることができる。

以上述べたように、本発明の触媒によれば、炭素析出を著しく抑制することができる。特に炭素析出抑制装置はH₂O/C比を0.7まで下げても2%以下とすることができる。

また、本発明の触媒は水素リッチなガスを得るために水蒸気改質条件を過酷しても、触媒の損傷や活性低下が少なく、触媒温度を1100℃まであけても十分な触媒活性を示し、かつ炭素析出量も少ない。

以下、本発明を実施例によつて説明する。

実施例 1

触媒 A (実施例)

硝酸ニッケル (Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) 75g および
硝酸ランタン (La(NO₃)₃ · 6H₂O) 9.35g および

硝酸ストロンチウム ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 4.9 g をそれぞれ水に溶解したのち、3者を混合して、全量を70 ml とし、この混合溶液を7~12 meshの球状活性アルミナ担体100 g に含浸し、110℃で約3時間乾燥したのち、900℃で2時間焼成して得た。この触媒はニッケルをNiOに換算して15.3 wt%含有し、ランタンを触媒100 g 当り21.6 μg atom を含有し、かつランタンとストロンチウムの原子比が $\frac{1.0}{0.1}$ となるストロンチウムを含有している。

触媒 B (比較例)

硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 7.5 g を水に溶解して全量を70 ml とし、これを7~12メッシュの球状活性アルミナ担体100 g に含浸し、110℃で3時間乾燥したのち、900℃で2時間焼成した。この触媒はニッケルをNiOに換算して16.1 wt%を含有している。

触媒 C (比較例)

硝酸ニッケル ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 7.5 g および硝酸ランタン ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) をそれぞれ水に

溶解したのち、混合して全量を70 ml とし、これを7~12メッシュの活性アルミナ担体100 g に含浸し110℃で3時間乾燥したのち、900℃で2時間焼成した。この触媒はニッケルをNiOに換算して15.1 wt%を含有し、ランタンを触媒100 g 当り38.3 μg atom 含有している。

上記方法で調整した触媒10 ml を内径12 mmの反応管に充填したのち、触媒層温度を入口600℃以上、出口800℃以上に昇温させ、水蒸気とともに水素を約300 ml/min の流速で1時間還元して実験に供した。

反応は触媒層入口温度480~500℃、触媒層出口750~800℃に保ち、 $\frac{S}{C}$ が所定の値になるようにn-ブタン、水蒸気の供給量を設定して、反応管内に予熱部を経て供給し、触媒上で反応させた。反応主成分ガスは冷却器、トラップを経て、分析部に送りガスクロマトグラフにより水を除く反応主成分ガスの全分析を行った。炭素析出量は反応終了後、触媒層に水を供給して触媒上の炭素を炭酸ガスに換算し、定量して求めた。再び

触媒を還元してから実験条件をかえて実験をくりかえした。

図1に常圧におけるn-ブタンの水蒸気改質反応に関して、 $\frac{S}{C}$ と炭素析出量の関係を触媒A(実施例)と触媒B、C(比較例)について比較図示した。

第一表に実験結果を示す。触媒活性についてはいずれの触媒も平衡に近い値を示しているが、特に触媒Aについては高温、低温活性を含めてすぐれた触媒活性を示し、残ブタン濃度について比較してみれば他の比較例触媒との間に有意差がある。そして、本発明では $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_4\text{H}_{10}$ 比を1付近にして炭素析出量を 1 mg/h 以下にすることができる。

第 1 表

触媒	炭素供給量(g)	S/C	CO ₂ %	圧力 atm	触媒層出口温度℃	反応生成ガス組成(容積%)				炭素析出量 mg/h				備考
						H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀	炭素析出量 mg/h	
A	55.3	3.01	0	1.0	830	71.9	18.0	10.1	0.02	<0.001	0		0	
(実施例)	55.5	2.99	0	1.0	521	59.0	26.7	19.2	1.91	<0.001	"		"	
	32.6	3.01	0	1.5	593	47.2	3.5	19.5	2.98	<0.001	"		"	
	32.6	"	3.03	"	595	15.3	6.3	65.2	1.38	"	"		"	
	56.7	"	0	"	787	71.5	14.4	11.6	2.5	"	"		"	
	56.7	"	3.01	"	752	30.0	23.0	45.1	2.9	"	"		"	
	32.5	1.18	0	"	815	64.3	21.2	5.8	8.7	"	"		<1	
	32.5	1.19	1.19	"	810	38.8	35.5	21.4	4.3	"	"		"	

触媒	炭素供給量(g)	S/C	CO ₂ /Cr	圧力 (kg)	触媒出口温度(°C)	反応生成ガス組成 (容積%) H ₂ CO CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₆	炭素析出量(g/h)	備考
B	592	289	0.0	1.0	840	718 175 106 0.06 <0.001		
	561	292	0.0	1.0	570	583 388 200 17.7 0.195		
	325	302	0.0	15	599	490 270 188 29.5 0.023		
	325	302	3.06	"	591	158 68 65.7 11.7 0.036		
	565	305	0.0	"	791	714 138 11.2 3.6 0.004		
	565	305	3.01	"	741	296 231 45.7 16.5 0.011		
	325	119	0.0	"	815	606 203 58 139 <0.001	1109	3年連続 6年連続 多量炭素析出 使用終了
	324	110	123	"	799	385 351 221 4.3 0.003	1272	0.5% 触媒層前後の差圧 0.2% 触媒層前後の差圧

実施例 2

前記実施例 1 に示したと同様の方法で、ランタンとストロンチウムの原子数比を種々変えて調整した触媒について、炭素析出量抑制効果を検討した。

すなわち、硝酸ランタンと硝酸ストロンチウムのモル比を 100:0 (触媒 D)、95:5、80:20、65:35、50:50、(触媒 A) 35:65、20:80、5:95、0:100 (触媒 B) になるようにした。ただし、担体 100 g あたりのランタンとストロンチウムの g 原子数の和は 4.32 mg 原子と一定にした。

これらの触媒 2.5 ml について、圧力 1.5 kg/cm² 触媒出口温度 785~825°C における n-ブタンのリフォーミング反応 (H₂O/C ~ 1.2) を実施例 1 に述べたと同様な方法で実験して炭素析出量を測定した。この時の反応時間は 1 時間炭素供給量は 3.2~3.3 g 原子 C/h・L-触媒である。その結果を第 2 図に示した。

第 2 図に見られるように、ランタン/ストロン

触媒	炭素供給量(g)	S/C	CO ₂ /Cr	圧力 (kg)	触媒出口温度(°C)	反応生成ガス組成 (容積%) H ₂ CO CO ₂ CH ₄ C ₂ H ₆	炭素析出量(g/h)	備考
C	556	299	0.0	1.0	835	722 161 11.7 0.05 0.027		
(比)	589	283	0.0	"	533	585 291 20.7 17.6 0.397		
	325	299	0.0	15	576	447 200 19.2 33.9 0.057		
敵	325	"	3.09	"	578	143 54 67.4 12.7 0.186		
例	556	"	0.0	"	789	709 136 11.5 4.07 0.008		
	576	"	2.86	"	762	299 229 44.9 21.6 0.036		
	326	120	0.0	"	798	582 192 6.7 15.8 0.017	396	
	326	118	119	"	785	365 332 23.9 64.2 0.049	1011	

チウムの原子比が 0.1~1.2 の範囲内で炭素析出量を 6 mg/h 以下にすることができる。また、炭素析出量を 4 mg/h 以下にできる範囲は 0.25~1.0 の範囲である。

実施例 3

第 2 表の試薬配合量以外は実施例 1 と同様にして得た触媒 D~I について、実施例 1 に示したと同様にして触媒活性および炭素析出量を測定して、助触媒であるランタンおよびストロンチウムの添加量の影響を検討したその結果を第 3 表に示す。

第 2 表

触媒	硝酸ランタン (g)	硝酸ストロンチウム (g)	NiO 重量%	担体重量%	La 原子/100 触媒	Sr 原子/100 触媒
D	0.48	0.25	19.1	80.5	1.1	
E	0.95	0.49	"	80.2	2.2	
F	1.86	0.96	"	79.4	4.3	
G	9.35	4.9	"	73.8	21.6	
H	18.7	9.72	"	67.8	43.2	
I	37.9	19.7	"	57.8	87.5	

第 3 表

触媒	炭素供給量*	H_2O/C	圧力 %	触媒層出口温度 $^{\circ}C$	反応ガス生成組成 (容量%)					炭素析出量 (mg/h)
					H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6	
D	325	120	15	801	36.8	332	247	53	<0.003	153
E	324	119	"	800	37.1	332	243	52	"	73
F	326	118	"	799	37.0	336	245	49	"	38
G	324	119	"	805	37.2	336	243	49	"	14
H	324	120	"	793	36.6	324	253	57	"	13
I	325	120	"	790	36.5	312	260	63	"	15

* g 原子 $C/h \cdot g$ 触媒

第 3 図の結果からランタンの量は、触媒 10.0g に対し 2 mg 以上あつた方がよい。ストロンチウムは炭素析出効果を顕著にするためには、2 mg 原子以上あつた方がよい。

実施例 4

触媒 J (実施例)

硝酸ニッケル ($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 7.5 g および硝酸ランタン ($La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) 9.35 g および硝酸バリウム ($Ba(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$) 6.33 g をそれぞれ水に溶解したのち、3 者を混合して、全量を 70 ml とし、この混合溶液を 7~12 mesh の球状活性アルミナ担体 100 g に含浸し、110 $^{\circ}C$ で約 3 時間乾燥したのち、900 $^{\circ}C$ で 2 時間焼成して得た。この触媒はニッケルを NiO に換算して 115.3 wt% 含有し、ランタンを触媒 100 g 当り 21.6 mg atom を含有し、かつランタンとバリウムの原子比が 1.0 となる。リウムを含有している。

このものを実施例 1 と同条件で触媒改質し、析出した触媒上の炭素を実施例 1 と同様の方法で定量分析し、炭素析出量およびガス組成を求めた。

その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

触媒	炭素供給量*	S/C	CO_2/C	圧力 (atm)	触媒層出口温度($^{\circ}C$)	反応生成ガス組成 (容量%)					炭素析出量 mg/h	備考
						H_2	CO	CO_2	CH_4	C_2H_6		
	554	3.00	0	1.0	805	71.4	17.5	11.2	0.03	<0.001		
	553	2.99	0	1.0	515	59.5	26.3	19.2	18.7	"		
	325	3.02	0	15	560	48.1	33.4	19.5	29.0	"		
	323	3.0	3.01	"	596	15.6	57.9	65.7	12.9	"		
	568	3.01	0	"	793	71.1	14.8	11.1	3.0	"		
	567	3.02	3.02	"	763	31.4	22.8	43.3	24.5	"		
	326	1.18	0	"	810	64.5	21.1	44.4	9.39	"	15	
	326	1.19	1.18	"	805	39.3	35.6	21.2	38.8	"	18	

第4表においても、従来のものに比し炭素析出量が少なく、かつブタン残量も無視し得る程であり、助触媒にランタン-バリウムを用いた触媒も平衡状態で水蒸気改質反応がなされていることが明らかである。

実施例5

前記実施例4に示したと同様な方法で、ランタンとストロンチウムの原子比を種々変えて調整した触媒について炭素析出抑制効果を検討した。

すなわち、硝酸ランタンと硝酸バリウムのモル比を100:0、95:5、80:20、65:50:50、(触媒J)35:65、20:805:95、0:100になるようにした。ただし、担体100gあたりのバリウムとランタンの原子数の和は43.2 μ 原子とした。これらの触媒25mlについて圧力15kg、触媒温度795~805℃におけるn-ブタンのリフォーミング反応($H_2O/C \sim 1.18 \sim 1.20$)を実施例4と同様の方法で実験し、炭素析出量を測定した。この時の反応時間は時間、炭素供給量は32~33g原子/n.l

一触媒である。その結果を第3図に示す。

ランタン、バリウムの場合には0.1~1の Ba/La 原子比で、7 μ /h以下の炭素析出量に押える。

また、0.25~0.75の Ba/La 原子比では、4 μ 以下の炭素析出量となる。

実施例6

第5表の試薬配合量に調製した以外は、実施例4と同様にして得た触媒K~Oについて、実施例4と同様にして、触媒活性および炭素析出量を測定して助触媒であるランタン、およびバリウムの添加量の影響を検討した。 La/Ba 原子比は総て1である。その結果を第5表に示す。

第5表

触媒	硝酸ランタン(g)	硝酸バリウム(g)	NiO重量%	担体重量%	La/Ba 原子比/100g触媒
K	0.48	0.31	19.1	80.6	1.1
L	0.95	0.62	"	80.3	2.3
M	1.86	1.24	"	78.0	4.3
N	9.35	6.33	"	75.2	21.6
O	18.7	12.5	"	69.9	43.2

第5表の結果からバリウムとランタンのそれぞれの原子数は μ 以上あればよいことがわかる。

実施例7

実施例1、実施例4の触媒について、原料ガスにn-ブタンとメタンを使用した場合の炭素析出量と反応生成ガス組成の関係を示す。触媒層出口温度を製鉄還元用ガスを得るに適する950℃と1000℃に維持し、 H_2O/C を過酷な条件である1.1および1.0にした場合の値である。生成ガスのうち、 CO_2 、 CH_4 、 C_4H_{10} は少なくなっており、かつ残ブタンは零といつてよい。また、メタンを使用した場合でもメタン残量は製鉄用には影響を無視しうる量である。

触媒	炭素供給量(%)	H_2O/C	圧力(kg)	触媒層出口温度(℃)	反応ガス組成(容積%) H_2 CO CO_2 CH_4 C_4H_{10}	炭素析出量 (μ g/h)
K	324	1.21	15	798	36.8 32.5 25.0 5.7 0.002	30.1
L	325	1.19		801	36.9 33.1 24.9 5.1 <0.001	10.6
M	325	1.18		806	37.2 33.6 24.3 4.9 <0.001	4.3
N	327	1.20		800	37.2 33.3 24.3 5.2 0.001	2.3
O	326	1.20		795	36.6 32.7 25.2 5.5 0.001	2.1

第 7 表

触媒	原料ガス 炭素供 給量(%)	S/ C	圧力 MPa	触媒層出口 温度 (°C)	反応生成ガス組成(容積%)					炭素析出 量 mg/h	備考
					H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆		
A	553	1.1	5.0	1000	725	246	31	0.02	0.0	18	触媒層前 後の差圧 0.2 MPa
B	561	1.1	5.0	1000	723	235	42	0.08	0.0	95	
C	558	1.1	5.0	1000	722	231	47	0.07	0.0	40	
原料ガス CH ₄											
A	555	1.0	2.0	950	742	237	21	0.05		11	0.2 MPa
B	553	1.0	2.0	950	741	232	27	0.08		100	
C	577	1.0	2.0	950	748	227	28	0.08		35	
原料ガス C ₂ H ₆											
J	556	1.1	5.0	1000	721	243	38	0.02	0.0	16	0.2 MPa
J	554	1.0	2.0	950	741	234	25	0.05	0.0	13	

図面の簡単な説明

第1図は本発明の一実施例になる触媒の H_2O/C 比と炭素析出量の関係を示す曲線図、第2図、第3図は本発明の一実施例触媒の助触媒成分と炭素析出量の関係を示す曲線図である。

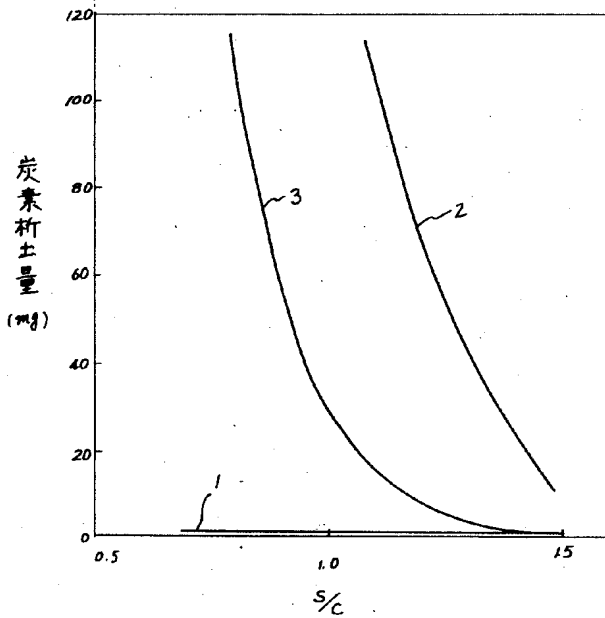
符 号 の 説 明

第 1 図

- 1 Ni - La - Sr
2 Ni
3 Ni - La

代理人 弁理士 高橋明夫

* 1 図



* 2 図

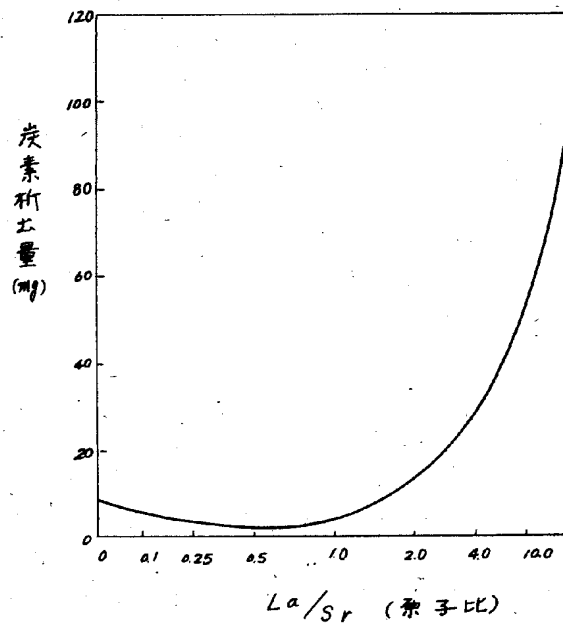
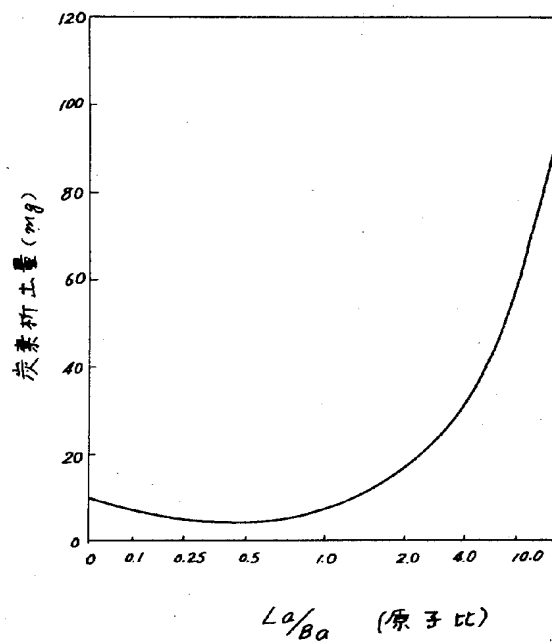


図 3



添附書類の目録

(1) 明 細 書	1 通
(2) 図 面	1 通
(3) 委 任 状	1 通
(4) 特 許 願 副 本	1 通

前記以外の発明者、特許出願人または代理人

発 明 者

発 明 者
 住 所 茨城県日立市幸町3丁目1番1号
 氏 名 株式会社 日立製作所 日立研究所内
 氏 名 竹 内 将 人
 住 所 同 上
 氏 名 中 島 史 登